

雪氷を用いたガスハイドレートに関する基礎研究― 試料特性を考慮したガスハイドレート生成法の検討―

その他（別言語等） のタイトル	A basic study in gas hydrate with snow and ice, : Considerations of methods for generating gas hydrate from the aspect of characteristics of samples
著者	渡辺 研吾, 媚山 政良
雑誌名	寒地技術論文・報告集
巻	20
ページ	486-492
発行年	2004
URL	http://hdl.handle.net/10258/1621

2004年10月27, 28, 29日

CTC04-I-079

雪氷を用いたガスハイドレートに関する基礎研究

—試料特性を考慮したガスハイドレート生成法の検討—

渡辺 研 吾 (室蘭工業大学 機械システム工学専攻)
媚山 政 良 ()

A basic study in gas hydrate with snow and ice, : Considerations of methods for generating gas hydrate from the aspect of characteristics of samples

K. Watanabe (Muroran Institute of Technology)
M. Kobiyama ()

COLD
REGION
TECHNOLOGY
CONFERENCE 2004

1 緒言

現在主流のガスの貯蔵方法は液化法である。液化法は貯蔵時の容積が小さいなど優れた技術であるが、液化を行う際に極めて低温まで冷却する必要がある、エネルギーの消費が大きいという欠点を持つ。またその施設も大規模にならざるをえない。そのため初期コストが極めて大きく、小規模なガス田の開発などの制約となっている一方、近年小規模貯蔵が必要とされる機会が増えつつある。その一例がバイオガスの貯蔵である。バイオガスは家畜の糞尿などが陰気性バクテリアにより発酵した際に生じるメタンガスを主成分とするガスである。メタンは二酸化炭素より約 20 倍も効果の大きい温室効果ガスであり、バイオガスの利用は化石燃料の節約と地球温暖化の抑制が同時に実現できる技術として期待されている。しかしその存在密度はガス田などと比べると極めて薄く、貯蔵は小規模にならざるをえないが、液化法にはコスト面で限界があるため利用は進んでいないのが実情である。このような現状を踏まえ我々はガスハイドレートを利用した安価で小規模なガス貯蔵法の開発を進めている。

ガスハイドレートとは水分子とガス分子から構成された物質であり、外見は普通の氷のように見える。しかしその内部構造は通常の氷とは大きく異なり、水分子は「クラスター」と呼ばれるカゴ状の構造をとり、その内部にガス分子が取り込まれている。したがって通常の氷とは異なり、内部には大量のガス分子が保持されている。例えばメタンを保持したメタンハイドレートの場合、理論上ハイドレート 1g あたり約 200cc(標準状態の体積)のメタンガスを保持することが可能である¹⁾。またガスハイドレートは低温高圧の環境下で生成可能な物質であり、この点は液化と同じであるが、その温度圧力条件は液化に比べハイドレート化の方が非常に緩い。例えばメタンであれば、大気圧下で液化する場合約 -160°C まで冷却する必要があるが、ハイドレート化する場合は約 -78°C で生成可能である。したがって同じ量のガスを貯蔵する場合ガスハイドレートは液化に比べ大きな体積を必要とするが、生成時の温度圧力条件が緩い分だけエネルギーの消費が少なく、施設も簡易化できることから、小規模な貯蔵に適していると考えられる。

媚山 政良 室蘭工業大学 (室蘭市水元町 27-1 TEL 0143-46-5305 FAX 0143-46-5305)
渡辺 研吾 室蘭工業大学 (室蘭市水元町 27-1 TEL 0143-46-5307 FAX 0143-46-5310)

我々は以上のようなガスハイドレートの特徴を活かし、小規模、安価、簡易なガス貯蔵法の開発を目指している。また生成時のエネルギーを減らすために水分子として天然に存在する雪氷を利用することを視野に入れ研究を続けている。そのため我々は氷とガスからハイドレートの生成を試みているが、一般には水とガスからハイドレートを生成する手法が主流であり、氷の試料の性質に注目した研究はまだ少ない。そこで本研究では氷の試料の性質がハイドレート生成にどのような影響を与えるかを実験的に調査した。

2 ガスハイドレート

水は圧力、温度などの環境条件によって様々な構造を示す非常に特殊な物質である²⁾。ガスハイドレートはそれらの中の「包接化合物（クラスレート化合物 clathrate compound）」と呼ばれる構造体の一種であり、水素結合によって形成されたカゴ状の構造内にガス分子などが取り込まれている。通常カゴをつくる物質は「ホスト」、内部に取り込まれる物質は「ゲスト」と呼ばれる。したがってメタンハイドレートの場合であれば、水分子はホスト、メタン分子はゲストである。

2-1 構造

カゴ型構造は一般に「クラスター（クラスレート）」と呼ばれており、水分子で構成される場合には12面体、14面体、15面体、16面体が存在することが知られている。ガスハイドレートはこれらクラスターが組み合わさって構成されている。代表的な例を挙げると、12面体と14面体で構成されたI型ハイドレート（構造I）、12面体と16面体で構成されたII型ハイドレート（構造II）が存在する。どちらも12面体を基本としており比較的安定な構造体である。ガスハイドレートがどちらの構造をとるかは、ゲストであるガス分子に左右される。一例を挙げるとメタンの場合はI型、プロパンの場合はII型ハイドレートとなる。

Fig.2-1に両構造体の概略図を示す。

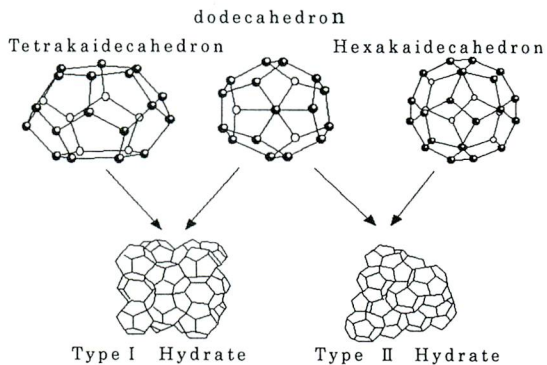


Fig.2-1 Structure of gas hydrates³⁾

2-2 生成条件

ガスハイドレートはゲストとなる物質が水分子に対してモル比にして同程度共存する環境下で低温高圧にさらされた場合に生成を開始する。単一のゲストが包摂される場合、温度圧力条件はゲストの種類によって大きく異なる。Fig.2-2に代表的なガスハイドレートの平衡曲線を示す。

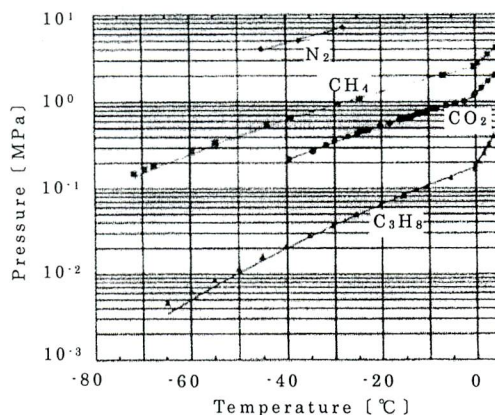


Fig.2-2 Gas hydrate equilibrium condition¹⁾

Fig.2-2は単一ゲスト、ホストの場合である。温度圧力条件は水へのテトラヒドロフラン（THF）などの添加⁴⁾、あるいはゲストとなるガスに、さらに平衡条件が緩いガスを混合することで⁵⁾、大幅に緩和可能であることが報告されている。

3 実験装置

Fig.3-1 に実験装置の概略図を示す。本装置は生成容器、予冷器、ガスボンベ、圧力計、真空ポンプ、記録計から構成されている。恒温室内で用いることを前提に製作されているため、装置自体は温度調節機能を持たない。

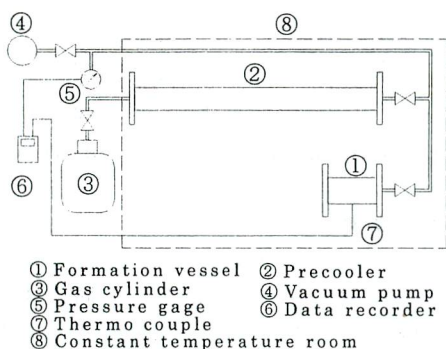


Fig.3-1 Schematic diagram of experimental apparatus

本実験では試料としてスライサーで氷を粉末状にした後、成型型を用いて円筒状に圧縮成形したものをを用いた。Fig.3-2 に成型型を示す。成型型はピストン部、シリンダー部、台部から構成されており、ピストン部に可動式ストッパーを設置することで圧縮行程を自由に設定できるようにした。

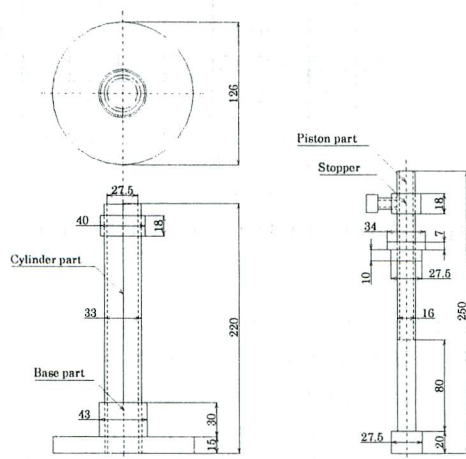


Fig.3-2 Molding equipment

4 実験

4-1 実験目的

本実験では氷からガスハイドレートを生成する際、氷試料の特性によって生成の効率がどのように変化するかを調査した。ただしガスの混合、添加物の使用は行わなかった。具体的には以下の項目を調査した。

- (1) 氷粒子の大きさと生成特性の関係
- (2) 氷粒子の密度と生成特性の関係
- (3) 氷の焼結作用と生成特性の関係
- (4) 融点近傍における生成特性

4-2 実験方法

4-2-1 氷試料の製作

- (1) 氷をスライサーで削り、篩にかけ目的の大きさの氷粒子を得る。
- (2) 秤で氷粒子を 15g 計量する。
- (3) 成型型で圧縮成形する。

4-2-2 ガスハイドレートの生成

- (1) 恒温室を目的の温度に設定する。
- (2) 予冷器に目的とする圧力だけガスを注入する。
- (3) 生成容器に氷試料を入れる。
- (4) 真空ポンプで装置内(生成容器、配管)の空気を排気する。
- (5) 予冷器内のガスを生成容器に注入し、圧力測定を開始する。
- (6) 72 時間後測定を終了する。

4-3 実験条件

本実験は定温定容変化とし、全ての条件において初期圧力は 0.1MPa とした。ガスはプロパンを使用した。

4-3-1 氷粒子の大きさ、密度の影響調査

氷粒子の大きさは 3 種類、密度は 5 種類とした。Fig.4-1 にその詳細を示す。また温度は -8°C とした。

Table 4-1 Parameters

Size* [mm]	$0.8 < d < 1.0$, $0.6 < d < 0.8$, $d < 0.6$
Density [g/cm ³]	non compression, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8

* d は篩のメッシュの 1 辺の長さ

4-3-2 焼結作用の影響調査

焼結作用の影響を調べるために氷試料を製作後一定時間静置してからハイドレートの生成を開始した。Table 4-2 に詳細を示す。また温度は -8°C とした。

Table 4-2 Static term

Static term	0.25(0.25)*, 1.0(0.25)
[hour]	2.0(0.25), 1.0(1.0), 2.0(2.0)

* ()内は真空状態下での静置時間

4-3-3 融点近傍における生成特性調査

融点近傍の温度におけるハイドレート生成特性を調べるために、氷粒子の大きさ $d < 0.6$ [mm]、密度 0.7 [g/cm³] の試料を用いて、温度 -6 、 -4 、 -2°C で生成を行った。

5 計算式

本実験で結果をまとめる際に用いた計算式を以下に示す。

$$M_0 = P_0 V / (RT) \text{ [Kg]}$$

$$M_{72} = P_{72} V / (RT) \text{ [Kg]}$$

$$W = M_0 - M_{72} = (P_0 - P_{72}) V / (RT) \text{ [Kg]}$$

$$\eta = W / W_t \times 100 \text{ [\%]}$$

$$U = W_a / t_a \times 10^{-9} \text{ [\mu g/hour]}$$

$$\alpha_i = (P_i - P_{i+1}) / (t_{i+1} - t_i) \quad (i=0 \sim 71)$$

ここで

M_0 : 初期の装置内ガス量 [Kg]

M_{72} : 72 時間後の装置内ガス量 [Kg]

P_0 : 初期の装置内ガス圧 [Pa]

P_{72} : 72 時間後の装置内ガス圧 [Pa]

P_i : i 時間後の装置内ガス圧 [Pa]

R : プロパンのガス定数 [J/Kg・K]

T : ガス温度 [K]

t_a : 対象領域の時間幅 [hour]

t_i : 実験開始から経過時間 [hour]

U : 吸収速度 [μ g/hour]

V : 装置内体積 [m³]

W : ガス吸収量 [Kg]

W_a : 対象領域のガス吸収量 [Kg]

α_i : i 時間後における圧力変化率

η : ハイドレート化率 [%]

6 実験結果及び考察

6-1 領域

ガスハイドレートを生成する場合、その生成過程を生成速度から大きく3つの領域に分割して考えることができる。本研究ではそれぞれを領域Ⅰ、領域Ⅱ、領域Ⅲと名づけた。Fig.6-1 にこれら領域を圧力履歴上に示す。

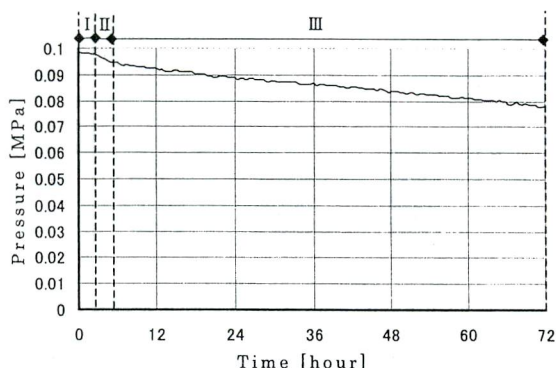


Fig.6-1 Area ($P=0.1$ [MPa], $T=-8^{\circ}\text{C}$, $\rho=0.7$ [g/cm], $0.6 < d < 0.8$ [mm])

6-1-1 領域Ⅰ

領域Ⅰは一般に「誘導時間 (Induction Time)」と呼ばれているもので、ガスハイドレートの生成はほとんど確認されない。この領域では氷表面近傍で、結晶変化の際に必要な核の形成が行われていると推測される。

6-1-2 領域Ⅱ

結晶の変化には下記の3つの過程が関連してくる。(律速過程⁶⁾)

- (1) 結晶の界面で原子、分子などが組み込まれていく過程。
- (2) 結晶への原子、分子などの供給過程。
- (3) 潜熱の排除過程。

領域Ⅱでは表面近傍で核を中心に結晶の成長が進行していると推測される。表面近傍では律速過程(1)の影響が最も大きいと考えられる。

6-1-3 領域Ⅲ

領域Ⅲでは氷内部における成長が進行していると推測される。氷内部ではガス分子の供給が困難なことから、律速過程(2)が支配的になると考えられる。

6-2 氷粒子の大きさの影響

氷粒子の大きさがハイドレート生成にどのような影響を及ぼすかを調べるために初期圧力 0.1MPa, 温度 -8℃, 密度 0.7g/cm³, 静置時間 1(1)hour の条件において, 粒子の大きさを変えて実験を行った. その結果を Fig.6-2 に示す.

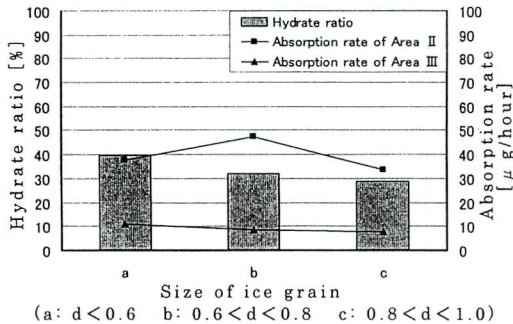


Fig.6-2 Effect of size of ice grain

Fig.6-2 より氷粒子の大きさが小さいほど効率よくハイドレートが生成されることがわかる. また領域Ⅲの吸収速度に注目すると粒子が小さいほど速度は大きいことがわかる. 温度圧力条件は同一であることからそれぞれの場合における化学ポテンシャルの差は微小であり, 反応速度はガスと氷の接触面積に支配されることが考えられる. したがって氷粒子が小さいほど氷の表面積が大きくなるためハイドレート化が促進されたと考えられる.

6-3 氷粒子の密度の影響

氷粒子の密度がハイドレート生成にどのような影響を及ぼすかを調べるために初期圧力 0.1MPa, 温度 -8℃, 粒子の大きさ $0.6 < d$ [mm], 静置時間 1(1)hour の条件において, 粒子の密度を変えて実験を行った. その結果を Fig.6-3 に示す.

Fig.6-3 より本条件下では密度が 0.6 [g/cm³] のとき最も効率よくハイドレートが生成されることがわかる. また領域Ⅲにおける吸収速度も同条件時に最大値をとることから, 圧縮成形によって粒子の分裂などが発生し, 表面積の増加が

起きたと考えられる. このような表面積の増加は成形方法, 成形時の環境に大きく左右されるため評価が困難であるが, 十分に低温な環境下であれば適度な圧縮成形は有効な手段であると考えられる.

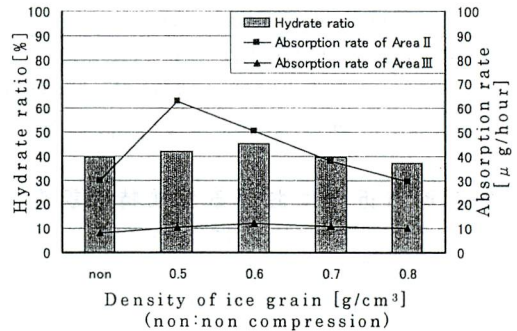


Fig.6-3 Effect of density of ice grain

6-4 氷の焼結作用の影響

氷粒子の焼結作用がハイドレート生成にどのような影響を及ぼすかを調べるために初期圧力 0.1MPa, 温度 -8℃, 密度 0.7g/cm³, 粒子の大きさ $d < 0.6$ [mm] の条件において, 静置時間を変えて実験を行った. 本実験における生成法では必ず氷試料の周辺を真空状態にする必要があることから, 空気中 (大気圧下) における静置時間, 真空状態下における静置時間をそれぞれ変えて実験を行った. その結果を Fig.6-4 に示す.

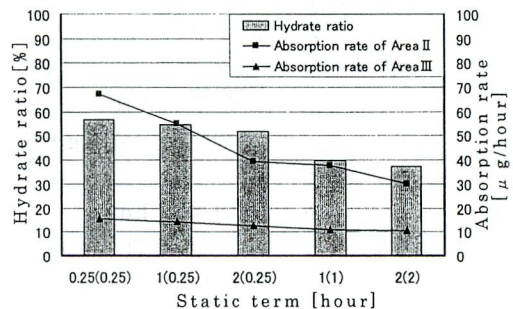


Fig.6-4 Effect of Static term

Fig.6-4 より全体として静置時間が短いほど効率よくハイドレートが生成されることがわかる. この結果には氷粒子表

面における焼結作用が影響していると推測される⁷⁾。まず領域Ⅲの吸収速度に注目すると静置時間が短いほど速くなっていることから、比較的短時間であっても焼結作用によって表面積の減少が起きたと考えられる。次に領域Ⅱの吸収速度に注目すると同様に静置時間が短いほど速くなっていることがわかる。領域Ⅱでは領域Ⅰで形成された核を中心に成長が進むことから、静置時間が長いほど領域Ⅰにおける核の形成数が少なかったと考えられる。核の形成は氷結晶の欠陥(キンク⁶⁾)において起きることから、焼結作用によって欠陥が急速に減少したと考えられる。また Fig.6-4 より同じ静置時間でも真空状態で静置した時間が短いほど効率よくハイドレートが生成されたことがわかる。この結果より空气中よりも真空中の方が焼結作用の進行が激しかったと考えられる。

6-5 融点近傍の生成特性

融点近傍では氷の表面に擬似液体層が現れることが知られている⁷⁾。この層内の水分子は位置が不規則で液体的であることから、ハイドレートの生成に何らかの影響が現れると考えられる。そこで初期圧力 0.1MPa、密度 0.7g/cm³、粒子の大きさ $d < 0.6[\text{mm}]$ の条件において、融点近傍で実験を行った。その結果を Fig.6-5 に示す。

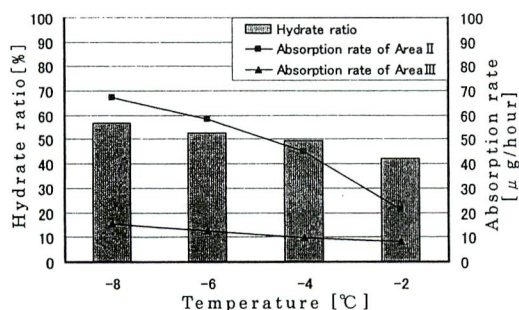


Fig.6-5 Characteristic of hydrate forming at near the melting point

Fig.6-5 より温度が高いほどハイドレート生成の効率が悪いことがわかる。これは温度の上昇によって加圧度が低下したことが主な原因と考えられる。また Fig.6-6 に示すように温度が融点に近づくほど領域Ⅱの時間幅が急激に増大することが判明した。一般に-6℃以上から擬似液体層が出現することから、この傾向は擬似液体層の影響であり、この層の液体的性質によりガス分子の拡散が促進された結果と考えられる。

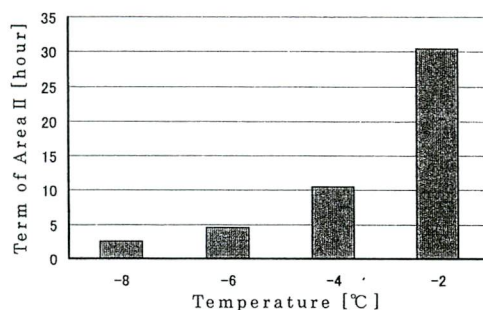


Fig.6-6 Term of Area II

7 結言

- (1) 氷粒子が細かいほど表面積が広く、効率よくハイドレートを生成できる。
- (2) 十分に低温の環境下であれば氷粒子を圧縮成形することによって全体の表面積を広げることができる。
- (3) 短時間の焼結であってもハイドレート生成に大きな悪影響を及ぼす。
- (4) 空气中(大気圧下)と真空中で比較すると真空中の方が焼結作用の影響が大きい。
- (5) 擬似液体層の出現により融点に近づくほど領域Ⅱの時間幅が増大する。

8 謝辞

本研究及び実験を行うにあたり多数の方々に多大なるご協力を頂きました。研究全般におきまして御指導、御助言を頂きました媚山政良助教授、装置製作の御助力を頂きました榎清助手、そして熱エネルギー研究室の現役生及びOBの皆様心から感謝申し上げます。

9 参考文献

- 1) 海老沼孝郎他, ガスハイドレートの低温特性とその工学的利用技術, 北海道工業技術研究所報告 73 号, 1-5, 1991
- 2) 荒田洋治, 水の書, 共立出版, 111-123
- 3) 成田英夫他, メタンハイドレート研究の現状と展望, 触媒, Vol.41, No.7, 542-546, 1999
- 4) 奥井智治他, 添加剤によるメタンのハイドレート化の促進と阻害, 月刊地球, Vol.18, No.10, 1996
- 5) 奥井智治他, 混合ガスハイドレートの組成と安定性, 地質ニュース 510 号, 25-31, 1997
- 6) 黒田登志雄, 結晶は生きている, サイエンス社, 29-44, 109-113
- 7) 前野紀一, 氷の科学, 北海道大学図書刊行会, 123-133, 149-154

Abstract

Gas hydrate is suitable for a small amount of gas storage. The reason is that hydrate can be made with simple equipment because hydrate forming is easier than liquefaction in terms of the phase equilibrium conditions. In addition, the amount of energy consumption during hydrate forming is smaller. In spite of many methods of hydrate forming have been studied for long time, there are few report on the method proposed in this paper, that is characterized by using snow and natural ice as host in order to save energy. If this simple method will be established, it would be easier and lower cost one to store gas in snow country.

In this study, we examined relation between hydrate forming and size, density and sintering of ice grain. In addition, we examined characteristics of hydrate forming at near the melting point, too. As a result of experiments, the following results were obtained: (i) smaller ice grain is suitable for hydrate forming. (ii) adequate compression of ice grains promotes formation of hydrate. (iii) slight sintering blocks hydrate forming. (iv) some characteristics of hydrate forming at near the melting point are different from those at lower temperatures.